

1/3,AB/5 351 13205637 \$6,37·US .
Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rights reserved.

013205637

WPI Acc No: 2000-377510/200033

XRAM Acc No: C00-114409

XRPX Acc No: N00-283448

**Production of insulating layer for heater for probe for
determining oxygen concentration in gas mixture, e.g. internal
combustion
engine exhaust gas involves sintering barium and/or strontium oxide
with
alumina**

Patent Assignee: BOSCH GMBH ROBERT (BOSC)

Inventor: DIEHL L; FRIESE K

Number of Countries: 003 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19853601	A1	20000525	DE 1053601	A	19981120	200033 B
JP 2000162174	A	20000616	JP 99327738	A	19991118	200036
US 6367309	B1	20020409	US 99441974	A	19991117	200227

Priority Applications (No Type Date): DE 1053601 A 19981120

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19853601	A1		5	G01N-027/417	
JP 2000162174	A		5	G01N-027/41	
US 6367309	B1			G01N-033/497	

Abstract (Basic): DE 19853601 A1

Abstract (Basic):

NOVELTY - Production of an insulating layer (60) for a heater
(50)

for a probe (10) for determining the oxygen concentration in gas
mixtures, especially exhaust gases from internal combustion
engines,
comprises sintering a mixture of (a) barium oxide, strontium oxide
and/or compounds forming such oxides on thermal treatment and (b)
alumina.

USE - Used around a heater for a probe for determining the
oxygen
concentration in gas mixtures, especially exhaust gases from
internal
combustion engines (all claimed).

ADVANTAGE - The normal method of producing this type of
insulating
layer by sintering with addition of flux containing alumina and
silica
gives layers of very variable porosity. The results depend on the
dry
milling conditions, distribution of flux, paste preparation and
screen
printing conditions. As regulating these parameters is costly and

the

reproducibility is limited, much waste results. The present
insulating

layer can be made reproducibly with homogeneous porosity. The
distribution of the porosity depends on the barium and/or strontium
components. As no silica is added, amorphous glass formation is
avoided. Overall, the process significantly increases the life of

the

probe and greatly reduces the amount of waste.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows a section through

a

probe of this type.

Probe (10)

Heater (50)

Insulating layer of sintered oxide mixture (60)

pp; 5 DwgNo 1/2



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 53 601 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
G 01 N 27/417
G 01 N 27/409

②1 Aktenzeichen: 198 53 601.1
②2 Anmeldetag: 20. 11. 1998
④3 Offenlegungstag: 25. 5. 2000

DE 198 53 601 A 1

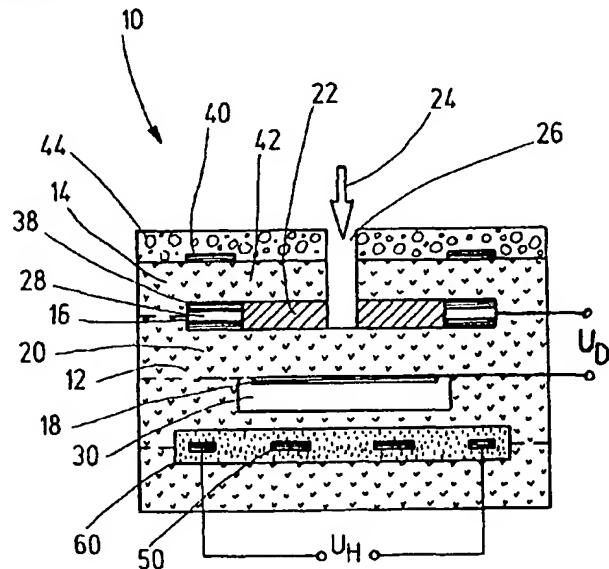
⑦1 Anmelder:
Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

⑦2 Erfinder:
Diehl, Lothar, Dr., 70499 Stuttgart, DE; Friese,
Karl-Hermann, Dr., 71229 Leonberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zur Herstellung einer Isolationsschicht und Meßfühler

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Isolationsschicht (60), eine Heizeinrichtung (50) für einen Meßfühler (10) zum Bestimmen einer Sauerstoffkonzentration in Gasgemischen, insbesondere in Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen.
Es ist vorgesehen, daß ein Gemisch aus Bariumoxid und/oder Strontiumoxid und Aluminiumoxid gesintert wird.



DE 198 53 601 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Isolationsschicht, insbesondere für eine Heizeinrichtung eines Meßfühlers zum Bestimmen einer Sauerstoffkonzentration in Gasgemischen, insbesondere in Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen, und einen Meßfühler mit den im Oberbegriff des Anspruchs 6 genannten Merkmalen.

Stand der Technik

Meßfühler der gattungsgemäßen Art sind bekannt. Derartige Meßfühler dienen dazu, über die Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in dem Abgas der Verbrennungskraftmaschine, die Einstellung eines Kraftstoff-Luft-Gemisches zum Betreiben der Verbrennungskraftmaschine vorzugeben. Das Kraftstoff-Luft-Gemisch kann im sogenannten fetten Bereich vorliegen, das heißt, der Kraftstoff liegt im stöchiometrischen Überschuß vor, so daß im Abgas nur eine geringe Menge an Sauerstoff gegenüber anderen, teilweise unverbrannten Bestandteilen vorhanden ist. Im sogenannten mageren Bereich, bei dem der Sauerstoff der Luft in dem Kraftstoff-Luft-Gemisch überwiegt, ist eine Sauerstoffkonzentration in dem Abgas entsprechend hoch.

Zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration im Abgas sind sogenannte Lambdasonden bekannt, die im mageren Bereich einen Lambdawert > 1 , im fetten Bereich < 1 und im stöchiometrischen Bereich einen Lambdawert $= 1$ detektieren. Eine Nernst-Meßzelle des Meßfühlers liefert hierbei in bekannter Weise eine Detektionsspannung, die einer Schaltungsanordnung zugeführt wird. Die Detektionsspannung wird hierbei durch einen Sauerstoffkonzentrationsunterschied an einer dem Meßgas ausgesetzten Elektrode und einer einem Referenzgas ausgesetzten Elektrode der Nernst-Meßzelle ermittelt. Entsprechend der Sauerstoffkonzentration im Abgas steigt die Detektionsspannung an, oder diese sinkt ab. Zwischen den Elektroden der Nernst-Meßzelle ist hierbei ein Festelektrolytkörper angeordnet, der für die Sauerstoffionen leitfähig ist.

Derartige Meßfühler müssen im aktiven Bereich auf Temperaturen über zirka 300° erwärmt werden, um die notwendige Ionenleitfähigkeit des Festelektrolyten zu erreichen. Die Betriebstemperatur wird durch eine zusätzlich angeordnete Heizeinrichtung erreicht. Die Heizeinrichtung weist einen beispielsweise mäanderförmig angeordneten Heizleiter auf, der durch eine Isolationsschicht gegenüber dem Festelektrolyten abgedeckt ist. Der Heizleiter besteht beispielsweise aus einer Platinleiterbahn.

Die Isolationsschicht wird nach dem bisher bekannten Verfahren durch Zusatz von aluminiumoxid- und siliziumdioxidhaltigen Flußmitteln durch Sintern hergestellt. Als Flußmittel dienen beispielsweise Celsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) bildende Flußmittelrohstoffgemische.

Die Isolationsschicht soll dabei folgenden Erfordernissen genügen. Zum einen muß eine hinreichend hohe mechanische Stabilität gewährleistet sein, um den bei der Herstellung und beim Betrieb auftretenden Beanspruchungen zu genügen. Zum anderen soll die Isolationsschicht möglichst homogen aufgebaut sein, um das stellenweise Auftreten eines Leckstroms zu minimieren und die schädlichen Auswirkungen auf die mechanische Stabilität von Isolationsschicht und/oder Festelektrolyt zu unterdrücken. Nachteilig an dem bisherigen Verfahren ist dabei der inhomogene Aufbau der Isolationsschicht und eine technisch schwer reproduzierbare Restporosität.

Infolge der notwendigen Betriebstemperatur (300°) des Meßfühlers steigt die elektrische Leitfähigkeit des flußmittelhaltigen Aluminiumoxids, welches die Isolationsschicht

bildet. Partiiell kann daher im heißen Zustand ein Leckstrom auftreten, wobei Sauerstoffionen im Festelektrolyten weiterfließen. Bei ausreichender offener Porosität der Isolationsschicht dient hierbei als Sauerstoffquelle Luft. In dem Fall, daß durch verminderte Porosität der Sauerstoffzutritt aus der Luft behindert ist, wird der Sauerstoff dem Festelektrolyten, das heißt dem Zirkoniumdioxidgitter entzogen. Die partielle Reduktion des Festelektrolyten, sichtbar an der infolge auftretenden Schwarzfärbung, ermöglicht eine Elektronenleitung, die lawinenartig das Sensorelement durchzieht. Die partielle Reduktion geht einher mit einer Phasenumwandlung des Festelektrolyten, wobei die durch die Phasenumwandlung von metastabil tetragonalen ZrO_2 -Körnern in monoklinen ZrO_2 -Körnern mit größerem Gittervolumen ausgelösten Verspannungen zur Rißbildung führen können und damit den Heizer auch mechanisch schädigen können.

Die Porosität der Isolationsschicht ist bei dem bisher bekannten Verfahren stark abhängig von der Durchführung der Trockenmahlung des Rohstoffgemisches, von der Verteilung der Flußmittel Barium und Silizium, von der Pastenaufbereitung und von den Siebdruckbedingungen. Die Einstellung der Parameter ist aufwendig und die Reproduzierbarkeit ist eingeschränkt, so daß bei der Herstellung ein erhöhter Anteil an Ausschuß anfällt.

Des weiteren führt das Auftreten des obig erläuterten Leckstroms zu einer verkürzten Heizerlebensdauer, beziehungsweise durch die kompakte Bauart des Meßfühlers zu einem vollständigen funktionalen Versagen des Sensors.

Vorteile der Erfindung

Es wurde gefunden, daß eine Isolationsschicht mit homogener Porosität und in reproduzierbarer Weise herstellbar ist, wenn man die Herstellung mit einem Gemisch aus lediglich Aluminiumoxid, Bariumoxid und/oder Strontiumoxid und/oder beim Sintern durch thermische Zersetzung solche Oxide bildende Rohstoffe durchführt.

Der Zusatz von Bariumoxid und/oder Strontiumoxid kann in reiner oder gebundener Form erfolgen. Bevorzugt kommen dabei Bariumkarbonat oder Strontiumkarbonat in Betracht. Der Gewichtsanteil bei der Herstellung des Isolationsgrundstoffs liegt dabei für Bariumkarbonat und Strontiumkarbonat zwischen 3% und 20%, vorzugsweise bei 9 Gewichtsprozent. Weiterer Bestandteil des Isolationsgrundstoffs ist Aluminiumdioxid, vorzugsweise γ -Aluminiumoxid.

Die erläuterte Zusammensetzung des Isolationsgrundstoffs enthält im Gegensatz zu dem bisherigen Verfahren kein Siliziumoxid. Der Anteil bariumoxid- beziehungsweise strontiumoxidhaltiger Bestandteile ist stark erhöht. Damit wird zum einen die für die thermische Herstellung notwendige Sintertemperatur auf $< 1400^\circ\text{C}$ herabgesetzt und zum anderen weist die gebildete Isolationsschicht eine homogene Porosität auf. Die Verwendung glasbildender silikatischer Flußmittel in dem bisherigen Verfahren führt zu einer amorphen Isolationsschicht. Die glasig erstarrten Phasen verschließen dabei die für den Sauerstoffzutritt notwendigen Poren der Heizerisolation und weisen dabei selbst eine erhöhte Ionenleitfähigkeit (Kationenleitfähigkeit) auf.

Der silikatfreie Isolationsgrundstoff gemäß der Erfindung ermöglicht die thermische Herstellung unter Vermeidung obig erläuterter amorpher Strukturen. Der Zusatz bariumoxid- beziehungsweise strontiumoxidhaltiger Verbindungen führt überraschenderweise zu besonders interaktiven Phasenumwandlungen, die durch die thermische Zersetzung unter Bildung besonders reaktiver Oxide hervorgerufen werden (Hedvall-Effekt). In gleicher Weise erhöht die Phasenumwandlung von γ -Aluminiumoxid-Körnern zu α -Alumini-

umoxid-Körnern die Sinteraktivität der Isolationsschicht. Die beim Sintern gebildeten Barium- und/oder Strontiumaluminat-Körner verleihen der Isolationsschicht eine hohe Festigkeit. Des weiteren kann durch den Zusatz von Porenbildnern, wie beispielsweise Karbonaten, die Porösität der Isolationsschicht zielgerichtet beeinflusst werden. Insgesamt führt daher die Verwendung des erfindungsgemäßen Isolationsgrundstoffs zu einer homogenen Porösität der Isolationsschicht.

Die Aufbereitung des Isolationsgrundstoffs ist im Vergleich zu dem bisherigen Verfahren vereinfacht, da die Verteilung der Porösität in der Isolation im wesentlichen von der barium- beziehungsweise strontiumhaltigen Komponente abhängt. Die durch siliziumhaltige Flußmittel auftretenden, obig erläuterten Nachteile konnten in dem bisherigen Verfahren nur unter Beachtung zahlreicher Parameter, wie zum Beispiel der Durchführung der Trockenmahlung oder der Pastenaufbereitung, vermieden werden.

Insgesamt ist durch das erfindungsgemäße Verfahren die Lebensdauer des Meßfühlers erheblich erhöht. Die Reduktion des störenden Leckstroms mit der infolge auftretenden Schwarzfärbung des Festelektrolyten und Rißbildung in der Isolationsschicht führt daher bereits bei der Erstmessung zu einer deutlichen Minderung des Ausschusses.

Weitere bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den übrigen, in den Unteransprüchen genannten Merkmalen.

Zeichnungen

Die Erfindung wird nachfolgend in einem Ausführungsbeispiel anhand der zugehörigen Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine Schnittdarstellung durch einen Meßfühler und **Fig. 2** einen vergrößerten Ausschnitt des Meßfühlers.

Beschreibung des Ausführungsbeispiels

In **Fig. 1** ist ein Meßfühler **10** in einer Schnittdarstellung durch einen Meßkopf gezeigt. Der Meßfühler **10** ist als planarer Breitbandmeßfühler ausgebildet und besteht aus einer Anzahl einzelner, übereinander angeordneter Schichten, die beispielsweise durch Foliengießen, Stanzen, Siebdrucken, Laminieren, Schneiden, Sintern, oder dergleichen strukturiert werden können. Auf die Erzielung des Schichtaufbaus soll im Rahmen der vorliegenden Beschreibung nicht näher eingegangen werden, da diese bekannt ist.

Der Meßfühler **10** dient der Bestimmung einer Sauerstoffkonzentration in Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen, um ein Steuersignal zur Einstellung eines Kraftstoff-Luft-Gemisches, mit dem die Verbrennungskraftmaschine betrieben wird, zu erhalten. Der Meßfühler **10** besitzt eine Nernst-Meßzelle **12** und eine Pumpmeßzelle **14**. Die Nernst-Meßzelle **12** besitzt eine erste Elektrode **16** und eine zweite Elektrode **18** zwischen denen ein Festelektrolyt **20** angeordnet ist. Die Elektrode **16** ist über eine Diffusionsbarriere **22** dem zu messenden Abgas **24** ausgesetzt. Der Meßfühler **10** besitzt eine Meßöffnung **26**, die mit dem Abgas **24** beaufschlagbar ist. Am Grund der Meßöffnung **26** erstreckt sich die Diffusionsbarriere **22**, wobei es zur Ausbildung eines Hohlraumes **28** kommt, innerhalb dem die Elektrode **16** angeordnet ist. Die Elektrode **18** der Nernst-Meßzelle **12** ist einem Referenz-Luft-Kanal **30** zugeordnet und einem in dem Referenz-Luft-Kanal anliegenden Referenzgas, beispielsweise Luft, ausgesetzt. Der Festelektrolyt **20** besteht beispielsweise aus yttriumoxidstabilisiertem Zirkoniumoxid, während die Elektroden **16** und **18** beispielsweise aus Platin- und Zirkoniumoxid bestehen.

Der Meßfühler **10** ist mit einer hier nicht dargestellten Schaltungsanordnung verbunden, die der Auswertung von Signalen des Meßfühlers **10** und der Ansteuerung des Meßfühlers **10** dient. Die Elektroden **16** und **18** sind über geeignete Leiterbahnen verbunden, an denen eine Detektionsspannung **UD** der Nernst-Meßzelle **12** anliegt, mit der Schaltungsanordnung verbunden.

Die Pumpzelle **14** besteht aus einer ersten Elektrode **38** sowie einer zweiten Elektrode **40**, zwischen denen ein Festelektrolyt **42** angeordnet ist. Der Festelektrolyt **42** besteht wiederum beispielsweise aus einem yttriumoxidstabilisiertem Zirkoniumoxid, während die Elektroden **38** und **40** wiederum aus Platin- und Zirkoniumoxid bestehen. Die Elektrode **38** ist ebenfalls in dem Hohlraum **28** angeordnet und somit ebenfalls über die Diffusionsbarriere **22** dem Abgas **24** ausgesetzt. Die Elektrode **40** ist mit einer Schutzschicht **44** abgedeckt, die porös ist, so daß die Elektrode **40** dem Abgas **24** direkt ausgesetzt ist. Die Elektrode **40** ist mit der Schaltungsanordnung verbunden, während die Elektrode **38** mit der Elektrode **16** verbunden ist und mit dieser gemeinsam an die der Schaltungsanordnung geschaltet ist.

Der Meßfühler **10** umfaßt ferner eine Heizeinrichtung **50**, die von einem sogenannten Heizmäander gebildet wird und über geeignete Leiterbahnen mit der Schaltungsanordnung verbunden ist. Mittels einer Regelschaltung kann eine Heizspannung **UH** angelegt werden, so daß die Heizeinrichtung **50** zu- und beziehungsweise abschaltbar ist. Durch die Heizeinrichtung **50** ist der Meßfühler **10** auf eine Betriebstemperatur über zirka 300°C bringbar. Aufgrund der Geschwindigkeitsschwankungen des Abgases **24** und/oder Temperaturschwankungen des Abgases **24** wird der Meßfühler **10** über das Abgas **24** mit einer bestimmten schwankenden Wärmeenergie beaufschlagt. Je nach Aufheizung des Meßfühlers **10** über das Abgas **24** ist eine Zu- beziehungsweise Abschaltung der Heizeinrichtung **50** notwendig. Um die aktuelle Betriebstemperatur des Meßfühlers **10** zu ermitteln, besitzt die Schaltungsanordnung eine hier nicht näher dargestellte Meßschaltung. In Abhängigkeit der ermittelten Betriebstemperatur stellt die Meßschaltung ein Signal für die Heizungssteuerung bereit.

Zwischen der Heizeinrichtung **50** und dem Festelektrolyten **20** befindet sich eine Isolationsschicht **60**. Diese Isolationsschicht **60** wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Sintern erzeugt.

Die Umsetzung kann im Temperaturbereich von 1350°C bis 1600°C , vorzugsweise von 1400°C , durchgeführt werden. Die Verweilzeit kann in weiten Grenzen schwanken. Es kann vorteilhaft sein, die Isolationsgrundstoffe vor der thermischen Behandlung in Abhängigkeit von den zu verwendenden Komponenten vorzubehandeln (zum Beispiel Trockenmahlung oder Pastenaufbereitung). Die Durchführung erfolgt unter den hier nicht näher erläuterten bekannten Siebdruckbedingungen.

Die Zusammensetzung des Isolationsgrundstoffs kann wie folgt variieren. Der Gewichtsanteil der bariumoxid- und/oder strontiumoxidhaltigen Komponente kann in dem Bereich zwischen 3% und 20%, vorzugsweise bei 5 bis 9%, liegen. Der Anteil von Aluminiumoxid kann entsprechend in dem Bereich zwischen 80% bis 97%, vorzugsweise bei 91%, liegen. Als Bariumoxid beziehungsweise Strontiumoxidquelle dienen Bariumoxid und/oder Strontiumoxid und/oder Verbindungen, die durch thermische Zersetzung solche Oxide bilden, vorzugsweise Karbonate.

Die Möglichkeit einer technischen Durchführung des Verfahrens sei im folgenden am Beispiel der Herstellung der Isolationsschicht **60** mit einem Bariumkarbonatanteil von 9 Gewichtsprozent am Isolationsgrundstoff veranschaulicht.

Der Isolationsgrundstoff besteht aus einer Mischung von

Aluminiumoxid (Qualität CR85, Fa. Bajkowski) und 9 Gewichtsprozent Bariumkarbonat. Nach einer homogenen Durchmischung beider Komponenten wird das Gemisch durch Siebdruck auf das zu beschichtende Heizelement aufgebracht und auf zirka 1350–1400°C erhitzt. Hierbei kommt es zum einen zu einer thermischen Zersetzung des Karbonats, wobei Kohlendioxid freigesetzt wird und zum anderen entsteht hochreaktives Bariumoxid, das mit dem Aluminiumoxid Bariumaluminat bildet. Die Freisetzung von Kohlendioxid unterstützt die Bildung einer porösen Struktur. Das gebildete Aluminat besitzt eine hohe Festigkeit und genügt damit den technischen Anforderungen an die Isolationsschicht 60. Bedingt durch die Dotierung des Festelektrolyten 20, der beispielsweise bis zu 1,5% Siliziumdioxid enthält, kommt es in dem Randbereich der Isolation zur Ausbildung eines schmalen, dichter sinternden Bereiches 62 durch die Diffusion von Silizium in die Isolationsmatrix. Die Breite dieser Randzone 62 ist abhängig von dem Siliziumoxidgehalt des Festelektrolyten 20. Insgesamt ist dieser Randbereich 62 in seiner räumlichen Ausdehnung klein im Vergleich zu der Dicke der Isolationsschicht 60.

besteht.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Isolationsschicht (60), eine Heizeinrichtung (50) für einen Meßfühler (10) zum Bestimmen einer Sauerstoffkonzentration in Gasgemischen, insbesondere in Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Gemisch aus Bariumoxid und/oder Strontiumoxid und/oder Verbindungen, die bei einer thermischen Behandlung solche Oxide bilden und Aluminiumoxid gesintert wird. 25
2. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß Bariumoxid und/oder -verbindungen und/oder Strontium in einem Anteil von 3 bis 20 Gewichtsprozent des Gemisches eingesetzt wird. 30
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zur Herstellung notwendige Sintertemperatur in einem Bereich von 1350° bis 1600° liegt. 35
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Sinterung in oxidierender Atmosphäre erfolgt. 40
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß Bariumkarbonat und/oder Strontiumkarbonat als Sinterhilfsmittel eingesetzt wird. 45
6. Meßfühler zum Bestimmen einer Sauerstoffkonzentration in Gasgemischen, insbesondere in Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen, mit einem Sensorelement und einer dem Sensorelement zugeordneten Heizeinrichtung, wobei die Heizeinrichtung in einer Isolationsschicht angeordnet ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Isolationsschicht (60) im wesentlichen aus Bariumoxid und/oder Strontiumoxid und Aluminiumoxid und/oder aus Mischoxiden dieser Komponenten besteht. 50
7. Meßfühler nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß Bariumoxid und/oder Strontiumoxid in einem Anteil von 3 bis 20 Gewichtsprozent vorliegt. 55
8. Meßfühler nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Isolationsschicht mindestens zu 90 Gew.-% aus Barium- und/oder Strontium- und Aluminiumoxid und/oder aus Mischoxiden dieser Komponenten 60

- Leerseite -

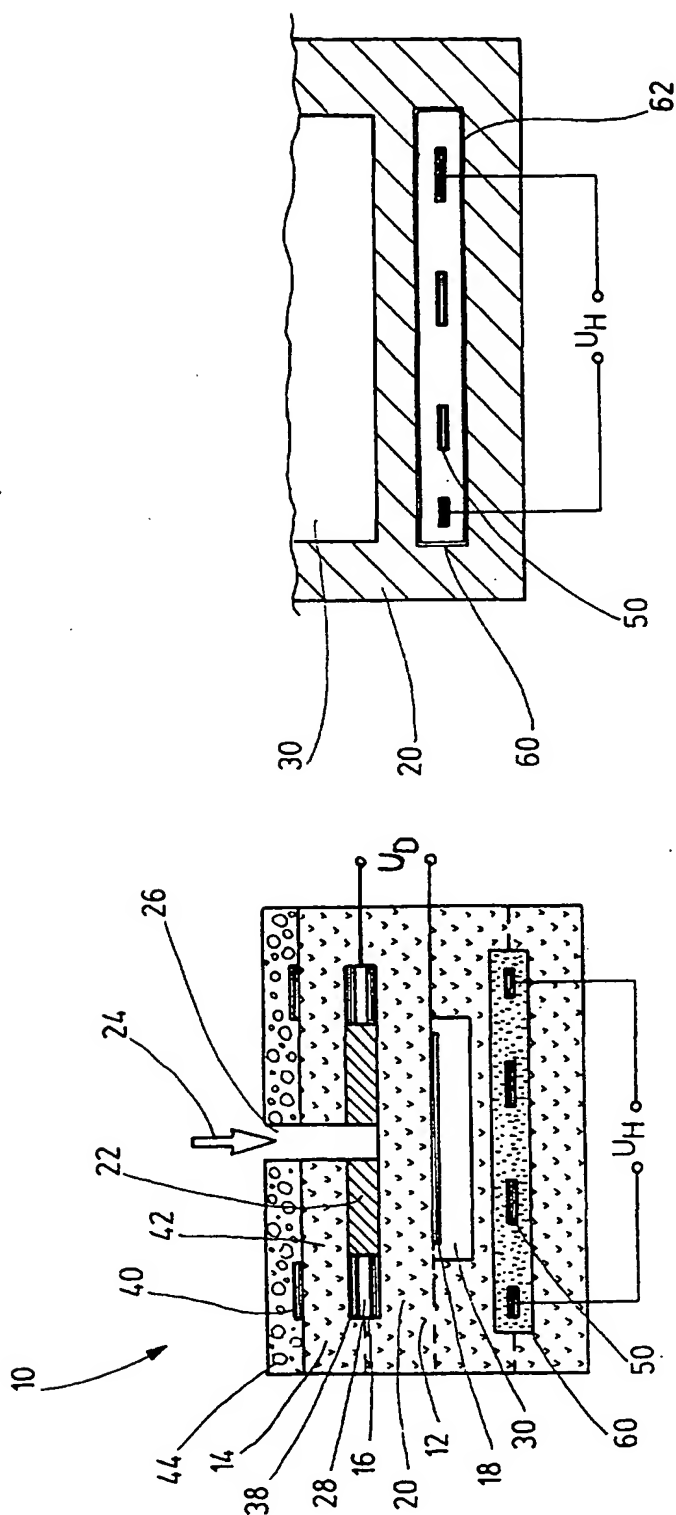


Fig. 2

Fig. 1